

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-345191

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

C11D 1/29
B01F 17/52
C08G 65/326
C08G 65/327
C08G 65/332
C11D 1/06
C11D 1/34

(21)Application number : 11-156290

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 03.06.1999

(72)Inventor : MORI ATSUTO
IKENAGA NAOYUKI
AIZAWA HIROYUKI
KUSUMI TOMOKATSU

(54) SURFACTANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new anionic surfactant consisting of a specific compound, useful for cleaning and emulsion polymerization.

SOLUTION: This anionic surfactant consists of a compound of the formula $RO-(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z-A$ [R is an 8-24C aliphatic hydrocarbon; EO is oxyethylene; PO is oxypropylene; (x) and (z) are each the mean addition number of moles of ethylene oxide, being 1-50; (y) is the mean addition number of moles of propylene oxide, being 1-50; A is a counterion-contg. anion; $(EO)_x$, $(PO)_y$ and $(EO)_z$ are in block linkage in this order], e.g. $C_{12}H_{25}O-(EO)_2-(PO)_2-(EO)_3-SO_3Na$. This surfactant is obtained, for example, by charging lauryl alcohol and potassium hydroxide into a rotary agitation type autoclave for both ethylene oxide and propylene oxide, followed by temperature rise to effect dehydration, then by charging ethylene oxide into the autoclave to carry out a reaction, followed by charging propylene oxide into the autoclave to carry out a further reaction, and subsequently by neutralizing the reaction product with acetic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-345191
(P2000-345191A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)	
C 1 1 D	1/29	C 1 1 D	1/29	4 D 0 7 7
B 0 1 F	17/52	B 0 1 F	17/52	4 H 0 0 3
C 0 8 G	65/326	C 0 8 G	65/326	4 J 0 0 5
	65/327		65/327	
	65/332		65/332	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願平11-156290	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号	
(22)出願日	平成11年6月3日(1999.6.3)	(72)発明者	森 厚人 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内	
		(72)発明者	池永 尚之 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内	
		(74)代理人	100063897 弁理士 古谷 馨 (外3名)	
		最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 界面活性剤

(57) 【要約】

【課題】 高濃度水溶液でもゲル化を起こさず、洗浄用及び乳化重合用の界面活性剤として有用な界面活性剤の提供。

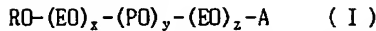
【解決手段】 式 (I) で表される化合物からなる陰イオン界面活性剤、この化合物からなる乳化重合用界面活性剤、及びこの化合物を含有する洗浄剤組成物。

$RO-(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z-A$ (I)

〔式中、R は炭素数8～24の脂肪族炭化水素基、EO はオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、x及びzはそれぞれ1～50の数、yは1～50の数、A は対イオンを含むアニオン基を示す。尚、 $(EO)_x$ 、 $(PO)_y$ 、 $(EO)_z$ はこの順にブロック結合している。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(Ⅰ)で表される化合物からなる陰イオン界面活性剤。



〔式中、R は炭素数8～24の脂肪族炭化水素基、EO はオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、x及びz はそれぞれエチレンオキサイドの平均付加モル数を示す1～50の数、yはプロピレンオキサイドの平均付加モル数を示す1～50の数、A は対イオンを含むアニオン基を示す。尚、(EO)_x、(PO)_y、(EO)_z はこの順にブロック結合している。〕

【請求項2】 A で示される対イオンを含むアニオン基が、

【化1】



(ここで、M は1価のカチオン、Qは RO-(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z- 又は -OMを示し、R, EO, PO, x, y及びzは前記の意味を示す。)である請求項1記載の陰イオン界面活性剤。

【請求項3】 請求項1記載の式(Ⅰ)で表される化合物からなる乳化重合用界面活性剤。

【請求項4】 請求項1記載の式(Ⅰ)で表される化合物を含有する洗浄剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は界面活性剤に関し、更に詳しくは洗浄用及び乳化重合用の界面活性剤として有用な新規陰イオン界面活性剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩は、電解質の影響を受けにくく、優れたカルシウム石鹸分散剤で、水の硬度の影響も受けにくい界面活性剤で、洗浄剤用途を中心に広い分野で用いられている。しかし、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩は、水溶液濃度27重量%以上の領域ではゲル化相を形成するため、取り扱い可能な粘度を有する30重量%以上の高濃度水溶液を調製するのが困難であった。

【0003】例えば、硬質表面洗浄剤や衣料用液体洗浄剤に用いる場合アルキルスルホン酸塩やアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等の成分を配合して用いられるが、高濃度化するためには、他の成分を大量に用いるか、可溶化剤の配合が必要であった。

【0004】またビニル単量体等の乳化重合の際に、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステ

ル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、高級脂肪酸塩等の陰イオン界面活性剤が用いられ、取り扱い性を良くするため、低濃度の水溶液として使用するのが一般的である。

【0005】これらの乳化重合用界面活性剤に要求される性能は、高濃度でかつ取り扱いやすいこと、及び重合時の安定性やエマルジョンの機械的安定性が良好であること、エマルジョンの粒径が小さく、粘度が低いこと、更には環境問題が発生しないこと等であるが、これらの性能を全て満足する界面活性剤は得られていない。

【0006】本発明の課題は、30重量%以上の高濃度水溶液でもゲル化を起こさない陰イオン界面活性剤を提供することにある、特に洗浄剤用界面活性剤や乳化重合用界面活性剤としての性能を全て満足する界面活性剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(Ⅰ)で表される化合物(以下化合物(Ⅰ)という)からなる陰イオン界面活性剤を提供する。

【0008】RO-(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z-A (Ⅰ)

〔式中、R は炭素数8～24の脂肪族炭化水素基、EO はオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、x及びz はそれぞれエチレンオキサイドの平均付加モル数を示す1～50の数、yはプロピレンオキサイドの平均付加モル数を示す1～50の数、A は対イオンを含むアニオン基を示す。尚、(EO)_x、(PO)_y、(EO)_z はこの順にブロック結合している。〕また、本発明は、化合物(Ⅰ)からなる乳化重合用界面活性剤、及び化合物(Ⅰ)を含有する洗浄剤組成物を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】化合物(Ⅰ)において、A で示される対イオンを含むアニオン基として、

【0010】

【化2】



【0011】(ここで、M は1価のカチオン、Qは RO-(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z- 又は -OMを示し、R, EO, PO, x, y及びzは前記の意味を示す。)が挙げられ、M で示される1価のカチオンとして、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；アンモニウム；アルカノールアミン等のアミンが挙げられ、アルカリ金属、特にナトリウムが好ましい。

【0012】化合物(Ⅰ)としては、R が炭素数12～18の脂肪族炭化水素基で、x及びzが1～20の数、yが1～10の数、Aが -SO₃Mである化合物が好ましく、すべての濃度範囲の水溶液でゲル化を起こさないことから、R が炭素数12～18のアルキル基又はアルケニル基で、x及

び z が1~10の数、 y が3~6の数、 A が $-SO_3M$ である化合物が特に好ましい。

【0013】本発明の陰イオン界面活性剤の水溶液は30重量%濃度において容易に取り扱い可能な低粘度の水溶液(300mPa・s以下)を形成する。さらに驚くべきことに上記の特に好ましい範囲における界面活性剤水溶液は強いゲル化を起こさず、全ての濃度範囲において取扱い可能な粘度(1000 mPa・s以下)の水溶液となる。

【0014】化合物(I)は、式(II)
R-OH (II)

(式中、Rは前記の意味を示す。)で表されるアルコールにエチレンオキシド、次にプロピレンオキシド、更にエチレンオキシドを、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの付加モル数が上記範囲になるように順に付加させた後、スルファミン酸、硫酸、クロルスルホン酸、三酸化イオウ等の硫酸化剤で硫酸エステル化するか、五酸化リン等のリン酸化剤でリン酸エステル化するか、あるいはモノクロロ酢酸塩等でカルボキシメチル化した後、中和してナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩等とすることにより得られる。

【0015】化合物(I)からなる陰イオン界面活性剤は、各種洗浄剤用、乳化重合用の界面活性剤として用いられるが、特に乳化重合に使用すると、エマルジョン粘度の低減も可能となり、高樹脂分のエマルジョンの製造が可能となる。

【0016】化合物(I)を用いて乳化重合を行い得る単量体の具体例を挙げれば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル類；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類等である。これらの単量体は単独でも、2種以上を併用してもよい。化合物(I)は単量体100重量部に対して0.1~20重量部、特に0.5~5重量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0017】化合物(I)は、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数0~100)アルキル又はアルケニル(アルキル又はアルケニル基の炭素数12~24)エーテル等の非イオン界面活性剤と併用することもできる。更に水溶性保護コロイド等を併用することもできる。

【0018】化合物(I)を用いる乳化重合条件には特に制限がなく、モノマーの量は全系に対して20~70重量%、特に40~50重量%が好ましい。またモノマー滴下

法、モノマー一括仕込み法、ブレエマルジョン法等のいずれの乳化重合法にも用いることができる。

【0019】化合物(I)を含有する本発明の洗浄剤組成物は、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、アルカノールアミド等の非イオン界面活性剤；エチレンジアミン四酢酸塩、クエン酸塩、ポリアクリル酸塩等の金属イオン捕捉剤；炭酸塩、ケイ酸塩、ゼオライト等のビルダー等を配合することができる。本発明の洗浄剤組成物中の化合物(I)の配合量は、5~50重量%、特に30~50重量%が好ましい。

【0020】本発明の化合物(I)は、洗浄剤や乳化剤の他、精練剤、防錆剤、分散剤、脱墨剤、金属脱脂剤等にも使用できる。

【0021】

【実施例】製造例1

$C_{12}H_{25}O-(EO)_2-(PO)_2-(EO)_3-SO_3Na$ の合成
エチレンオキシド用とプロピレンオキシド用の2つの計量槽の付いた5リットルの回転攪拌式オートクレーブ中にラウリルアルコール〔商品名カルコール2098〕、花王(株)製〕を500g、水酸化カリウムを3.0g仕込み、窒素置換を行った後110℃に升温し、5.33kPaで1時間脱水を行った。次に150℃に升温し、エチレンオキシドを0.34MPaの圧力で237gオートクレーブ中に導入し、圧力が低下して一定になるまで反応させた後、120℃に冷却してプロピレンオキシド312gをオートクレーブ中に0.34MPaの圧力で導入した。エチレンオキシドの場合と同様に圧力が低下し一定になるまで反応させた。その後、再び150℃に升温し、エチレンオキシドを355g導入し、圧力が低下して一定になるまで反応させた。反応終了後、酢酸で中和し、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル濃度5重量%の時のpHが6.0となる様に調整した。温度を低下させたサンプルを抜き出し、約1.2kgのポリオキシアルキレンラウリルエーテルを得た。このポリオキシアルキレンラウリルエーテルを薄膜式硫酸化装置を用いて、乾燥空気で希釈した無水硫酸ガスで反応モル比(SO_3 /ポリオキシアルキレンラウリルエーテル)1.0で硫酸化した。

【0022】得られたポリオキシアルキレンラウリルエーテル硫酸エステルを、中和後のポリオキシアルキレンラウリルエーテル硫酸塩の濃度が30重量%の水溶液となる様、苛性ソーダ水溶液中に攪拌下、添加し、20~50℃で中和を行い、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル硫酸Na濃度10重量%時のpHが7.0となる様調整した。

【0023】製造例2~5及び比較製造例1~5
製造例1と同様の方法で、表1に示す陰イオン界面活性剤を得た。

【0024】

【表1】

	陰イオン界面活性剤
製造例 2	$C_{12}H_{25}O-(EO)_3-(PO)_3-(EO)_3-SO_3Na$
製造例 3 *1	$C_{12}H_{25}O, C_{14}H_{29}O-(EO)_5-(PO)_4-(EO)_5-SO_3Na$
製造例 4 *1	$C_{12}H_{25}O, C_{14}H_{29}O-(EO)_7-(PO)_2-(EO)_7-SO_3Na$
製造例 5 *2	$C_{12}H_{25}O, C_{13}H_{27}O-(EO)_8-(PO)_6-(EO)_8-SO_3Na$
比較製造例 1	$C_{12}H_{25}O-(EO)_2-(PO)_2-SO_3Na$
比較製造例 2	$C_{12}H_{25}O-(EO)_4-SO_3Na$
比較製造例 3	$C_{12}H_{25}O-(EO)_{18}-SO_3Na$
比較製造例 4	$C_{12}H_{25}O-(PO)_4-(EO)_{14}-SO_3Na$
比較製造例 5	$C_{12}H_{25}O-(PO)_2-(EO)_{18}-SO_3Na$

【0025】注

*1: ラウリルアルコールとミリスチルアルコールの混合アルコール〔「商品名カルコール2474」、花王(株)製〕を原料アルコールとして使用した。

*2: ラウリルアルコールとトリデシルアルコールの混合アルコール〔「商品名オキシコール1213」、協和発酵工業(株)製〕を原料アルコールとして使用した。

【0026】製造例1～5及び比較製造例1～5で得られた陰イオン界面活性剤について、下記方法で粘度を評価し、また洗浄性試験を行った。結果を表2に示す。

【0027】＜界面活性剤溶液の粘度の評価方法＞E型粘度型〔東機産業(株)製: VISCONIC-EMD〕を用いて、25℃における各界面活性剤の30重量%水溶液の粘度を測定した。粘度の評価基準は、粘度 1000mPa・s 以下のものを○、粘度 1000mPa・s を超え10000mPa・s 以下のものを△、粘度10000mPa・s を超えたものを×とした。

【0028】＜洗浄性試験(リーナッツ法)＞洗浄力の試験は、JIS K3362 7.2 「台所用合成洗剤の洗浄力評価方法」に規定の方法に従ったリーナッツ試験法によって行った。本試験では、牛脂と大豆油各20g、オレイン酸モノグリセライド0.25gを174gのクロロホルムに溶解し、汚こう浴を調製した。この汚こうをスライドガラスに付着させ、試験片を作製した。次式により洗浄率を算出した。

【0029】 $\text{洗浄率} = (\text{洗浄前の汚こう付着量} - \text{洗浄後の汚こう付着量}) / \text{洗浄前の汚こう付着量}$
6枚のスライドガラスの洗浄率の平均値をもって、洗浄試験の洗浄率とした。洗浄性の評価基準は洗浄率80%以上を○、洗浄率50%以上80%未満を△、洗浄率50%未満を×とした。

【0030】

【表2】

		30%水溶液粘度	洗 浄 性
製 造 例	1	○	○
	2	○	○
	3	○	○
	4	○	○
	5	○	○
比 較 製 造 例	1	×	○
	2	×	○
	3	×	△
	4	×	△
	5	×	△

【0031】実施例1～4及び比較例1～3

製造例1～4及び比較製造例1～3で得られた本発明の陰イオン界面活性剤、及び比較の陰イオン界面活性剤を用い、下記に示す一括仕込法により乳化重合を行い、得られたポリマーエマルジョンを下記方法で評価した。結果を表3に示す。

【0032】(1) 重合安定性(凝集物量)

ポリマーエマルジョンを200メッシュのステンレス製金網でろ過し、重合後の反応器壁や攪拌羽根等に付着した凝集物も集めて同様にろ過し、水洗後26.6kPa、105℃で2時間乾燥・秤量して、凝集物量を求めた。使用したモノマーの総量に対する凝集物の重量%で、重合安定性を表した。

【0033】(2) 機械的安定性

ポリマーエマルジョン50gをマロン安定試験機にて10kg、1000r/minの条件で5分間回転させ、生成した凝集物を200メッシュのステンレス製金網でろ過し、ろ過残渣を水洗後に26.6kPa、105℃で乾燥・秤量して、ポリ

マーに対する重量％で表示した。

【0034】(3) 粘度

B型粘度計を使用して、ポリマーエマルジョンの粘度を温度25℃、回転数12r/min で測定した。

【0035】(4) 平均粒径

コールター社製の動的光散乱法粒径測定装置N-4SD を使用して、ポリマーエマルジョン粒子の平均粒径を測定した。

【0036】<一括仕込み法>セパラブルフラスコにイオン交換水295.83 g、30重量％界面活性剤水溶液29.17

g、過硫酸カリウム0.35 gを仕込み、窒素気流中で30分間攪拌した。スチレンモノマー172.4 gとメタクリル酸2.6 gを上記フラスコに仕込んだ後、65℃の水浴に入れ昇温した。フラスコ内の温度が約62℃に達したところで、重合反応が開始した。フラスコ内の温度を65±2℃に5時間保ち、重合反応を完結させ、ポリマーエマルジョンを得た。

【0037】

【表3】

		界 面 活 性 剤	重 合 安 定 性 (%)	機 械 的 安 定 性 (%)	粘 度 (mPa・s)	平均粒径 (nm)
実 施 例	1	製造例 1	0.2	0.2	23	87
	2	製造例 2	0.2	0.1	21	90
	3	製造例 3	0.3	0.1	20	89
	4	製造例 4	0.3	0.1	19	91
比 較 例	1	比較製造例 1	0.2	0.1	60	85
	2	比較製造例 2	0.2	0.1	1360	87
	3	比較製造例 3	0.3	0.2	268	88

【0038】実施例5～7及び比較例4～6

製造例3～5及び比較製造例3～5で得られた本発明の陰イオン界面活性剤、及び比較の陰イオン界面活性剤を用い、下記に示すモノマー滴下法により乳化重合を行い、得られたポリマーエマルジョンを上記方法で評価した。結果を表4に示す。

【0039】<モノマー滴下法>セパラブルフラスコにイオン交換水295.83 g、30重量％界面活性剤水溶液29.17 g、過硫酸カリウム0.35 gを仕込み、窒素気流中で30

分間攪拌した。アクリル酸0.9 gとアクリル酸ブチル 174.1 gを混合し、この混合モノマーの8.75 gを上記フラスコに仕込んだ後、60℃の水浴に入れ昇温した。58℃に達したところで、残りの混合モノマーを2時間かけて滴下した。この間フラスコ内の温度を60±2℃に保った。滴下終了後3時間60℃に保ち熟成した後、室温まで冷却し、ポリマーエマルジョンを得た。

【0040】

【表4】

		界 面 活 性 剤	重 合 安 定 性 (%)	機 械 的 安 定 性 (%)	粘 度 (mPa・s)	平均粒径 (nm)
実 施 例	5	製造例 3	0.2	11	69	80
	6	製造例 4	0.2	12	118	83
	7	製造例 5	0.2	10	92	81
比 較 例	4	比較製造例 3	0.2	11	8400	79
	5	比較製造例 4	0.2	12	2250	82
	6	比較製造例 5	0.5	13	7250	80

【0041】

【発明の効果】本発明により高濃度水溶液でもゲル化を起さず、高濃度洗浄剤組成物の配合に適し、かつ乳化

重合に用いた際に重合時の安定性やエマルジョンの機械的安定性が良好で、粒径が小さく、粘度が低いエマルジョンが得られる界面活性剤を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページコード (参考)
C 1 1 D	1/06 1/34	C 1 1 D	1/06 1/34
(72)発明者 相澤 宏行 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内		F ターム (参考)	4D077 AB10 AB14 BA07 BA13 BA20 CA02 CA03 CA04 CA12 CA15 DC08Z DC12Z DD05X DD32X DD33X DE02X DE07X DE10X DE29X DE32X 4H003 AB05 AB31 AB39 BA12 FA35 4J005 AA04 BD02 BD06 BD07
(72)発明者 楠見 智勝 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内			